THERMOPLASTIC RESIN FOAM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2003306570 (A)

Publication date:

2003-10-31

Inventor(s):

KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI TOSHITAKA; SANO SHINKO; OYAMA

SHIGERU; KUROKAWA ATSUSHI; SAITO HIROSHI

Applicant(s):

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO; IDEMITSU TECHNOFINE CO LTD

Classification:

- international:

C08J9/12; B01J3/00; C08J9/00; B01J3/00; (IPC1-7): C08J9/12; B01J3/00;

C08L101/00

- European:

Application number: JP20020151599 20020417 Priority number(s): JP20020151599 20020417

Abstract of JP 2003306570 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin foam having microscopic and homogeneous foam cells, and a method for manufacturing the same.; SOLUTION: The thermoplastic resin foam is manufactured by impregnating a thermoplastic resin composition, comprising 100 pts.wt. of a thermoplastic resin and 2-100 pts.wt. of a natural organic filler, with a supercritical fluid under high pressure and then by decreasing the temperature and/or pressure for causing the thermoplastic resin composition to foam. The addition of the natural organic filler to the thermoplastic resin results in a homogeneous dispersion of the supercritical fluid throughout the thermoplastic resin during the foaming process for the realization of a thermoplastic resin foam with its foam cells microscopic and homogeneous.; COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

닦 < 뱎 보 < 60 (19)日本国特許庁

/11/ 在非山麓// 暗承县

(11)特件出版公開番号 特開2003—306570 (P2003—306570A) 平成15年10月31日(2003.10.31)	デーマコート*(参考)	CER 4F074	CEZ	٧		
)公開日		9/12		3/00	101:00	
(2) 公司书计公司(4)	T	C08J 9/12		B 0 1 J 3/00	C08L 101:00	
%	徽別紀号	CER	CEZ			
等群厅(JP)		9/12		3/00	101:00	

(51) Int.Cl.7 C08J

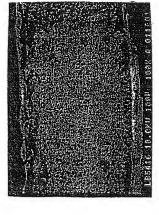
		and the state of	F1000 1000
(21)出願番号	特欄2002—151599(P2002—151599)	(71) 田殿人 000183657	000183657
			出光石油化学株式会社
(22)出順日	平成14年4月17日(2002.4.17)		東京都墨田区横橋一丁目6番1号
		(71) 出願人	(71) 出願人 500242384
			出光テクノファイン株式会社
			東京都墨田区横網一丁目6番1号
		(72) 発明者	川東 宏至
			千葉県市原市姉崎海岸 1番地1
		(72) 発明者	金井 俊孝
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1
		(74)代理人	100086759
			弁理士 谜辺 喜平
		*	
			最終買に就く

熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法 (54) [発明の名称]

(以) [學約]

【課題】 欧細で均一な発泡セルを有する熱可塑性樹脂 発泡体及びその製造方法を提供する。

圧力を下げて発泡させて得られる熱可塑性樹脂発泡体及 熱可塑性樹脂内に均一に分散するため、発泡セルが微細 【解決手段】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 **部圧下、超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/又は** びその製造方法。熱可塑性樹脂に、天然有機物充填剤を **配合することにより、発泡成形時に、超臨界状流体が、** 充填剤2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に で均一な、熱可塑性樹脂発泡体が得られる。



(2) 003-306570 (P2003->70

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 マイクロセルラー発泡方法により発泡させてなる熱可塑 充填剤2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を、

【請求項2】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 **乾填剤2~100重量部を含み、発泡セルの最大粒径が** 200μm以下、独立発泡セルが発泡部の50容積%よ り多い熱可塑性樹脂発泡体。

し、50重量部未満である請求項1又は2に記載の熱可 [請求項3] 前記天然有機物充填剤が、2重量部以 塑性樹脂発泡体。

6 頁)

쇈

響面

審査請求 未請求 請求項の数7

C081 101: B01J

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系 樹脂又はポリオレフィン系エラストマーである請求項1 ロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、麻、綿、キチ ン、キトサン、卵穀膜、ベタイン、茶粉又は竹粉である 請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡 【請求項5】 前記天然有機物充填剤が、シルク、セル ~3のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂発泡体。

【請求項6】 前記天然有機物充填剤の平均粒径が、1 00μm以下である請求項1~5のいずれか一項に記載 の熱可塑性樹脂発泡体。 【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部と天然有機物 高圧下超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/又は圧 充填剤 2~100重量部を含む熱可塑性樹脂組成物に、 力を下げて発泡させる熱可塑性樹脂発泡体の製造方法。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂発泡 **体に関し、特に、天然有機物充填剤を配合してなる熱可** 塑性樹脂発泡体及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂発泡体は、住宅、自動車、航空機の 壁紙等の内装材、鞄靴雑貨分野における人工皮革材、ま た、吸着材、フィルター等に使用されている。樹脂発泡 体を製造する方法として、フロン、ブタン等のガス発泡 による方法、化学発泡剤添加による方法、水添加による 方法がある。しかし、これらの方法は以下のような問題 を有していた。

- 1. 微細な発泡体が得られない。
- 2. 発泡剤により環境が汚染される。
- 3. 可燃性ガスを用いる場合、設備を防爆構造とする必
- 4. 十分軽量な発泡体が得られない。

上記の問題を解決する方法として、超臨界状流体を利用 した発泡方法(マイクロセルラー発泡方法)が提案され

【発明が解決しようとする課題】しかし、厚肉シート状 [0000]

しても発泡倍率が小さく、発泡セルの分布が不均一にな に含浸させることは難しく、発泡しないか、たとえ発泡 2樹脂成形物に超臨界状流体を、短時間で均一かつ多量

ンダーに超臨界状流体を供給して発泡させる場合も同様

りがちであった。また、射出成形機や押出成形機のシリ な問題があった。本発明は上記課題に鑑み、微細で均一 な発泡セルを有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方

[0004]

法を提供することを目的とする。

に本発明者らは、天然有機充填剤を配合した樹脂組成物 を、超臨界状流体を利用して発泡させると、発泡セルが 【課題を解決するための手段】この課題を解決するため 緻密で均一に分布する発泡体が得られることを見出し、 本発明を完成させた。

【0005】本発明の第一の態様によれば、熱可塑性樹 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 含む熱可塑性樹脂組成物を、マイクロセルラー発泡方法 により発泡させてなる熱可塑性樹脂発泡体が提供され 【0006】本発明の第二の態様によれば、熱可塑性樹 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 含み、発泡セルの最大粒径が200μm以下、独立発泡 セルが発泡部の50容積%より多い熱可塑性樹脂発泡体 が提供される。

麻、綿、キチン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又 は竹粉である。好ましくは、天然有機物充填剤の平均粒 【0007】好ましくは、天然有機物充填剤は、2重量 部以上、50重量部末満である。好ましくは、熱可塑性 樹脂は、ポリオレフィン系樹脂又はポリオレフィン系エ ラストマーである。好ましくは、天然有機物充填剤は、 シルク、セルロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、

含む熱可塑性樹脂組成物に、高圧下超臨界状流体を含浸 【0008】本発明の第三の態様によれば、熱可塑性樹 させた後、温度及び/又は圧力を下げて発泡させる熱可 脂100重量部と天然有機物充填剤2~100重量部を 径は、100μm以下である。

塑性樹脂発泡体の製造方法が提供される。

タロセン触媒で重合した、密度0,850~0,920 ストマー、エチレンプロピレンラバー(EPR)や、メ ロセルラー発泡方法により発泡させた発泡体である。熱 ン、ポリプロピレン、ポリエチレン (HDPE、LDP レフィン系樹脂、エチレンープロピレン共重合体、エチ ート共重合体、アイオノマー等のポリオレフィン系エラ 【発明の実施の態様】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、熱可塑性樹脂及 び天然有機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物を、マイク 可塑性樹脂は、特に限定されないが、例えばポリスチレ E、LLDPE、ULDPE、VLDPE)等のポリオ レンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレ [6000]

(3) 003-306570 (P2003-0>70

g/cm³のポリエチレンのようなオレフィン系エラス トマー、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエステル 酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共 **ポリアミド等がある。この中で、ポリプロピレン、ポリ** エチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー **電合体、アイオノマーが好ましい。**

である場合は2次凝集が激しく、分散が困難となり、平 る。繊維径が2nm未満では、絡み合いにより分散が困 な発泡セルの発泡体ができず、また軟質の発泡体が得ら キチン、キトサン、卵殻膜、ベタイン、茶粉又は竹粉等 が好ましい。特に好ましくは、シルク、ウール、卯穀膜 である。 天然有機充填剤の形状は、特に限定はなく、 板 **伏、粉末状又は繊維状でよい。好ましくは、粉末状であ** る。粉末状である場合、平均粒径は、好ましくは100 m、より好ましくは100nm~30μm、特に好まし <は2μm~10μmである。平均粒径が10nm未満 均粒径が100μmを超える場合は十分に均一な発泡セ 戦維状である場合は、その繊維径は、好ましくは2 n m 難であり、繊維径が20μmを超えると機械強度が低下 する恐れがある。天然有機充填剤の配合量は、上記熱可 部、好ましくは2~50重量部、特に好ましくは5~4 100重量部を超える場合は、ガス抜けが発生し、均一 ルが得られないため、機械強度が低下する恐れがある。 5 重量部である。2 重量部未満では、十分に発泡せず、 白色又は皮革色の調色に適していることから、シルク、 セルロース、コラーゲン、ウール、ケラチン、麻、綿、 um以下である。より好ましくは100μm~10n ~20 μm、特に好ましくは10 nm~10 μmであ 【0010】天然有機充填剤は、特に限定されないが、 塑性樹脂100重量部に対して2重量部~100重量

えば、超低密度ポリエチレンや超超低密度ポリエチレン る。最大セル径が200μmより大きい場合は発泡体の 機械的強度が低下する恐れがある。熱可塑性樹脂が、例 (密度0:830~0.920g/cm³) のような軟 質ポリエチレン、EPRのようなオレフィン系エラスト 【0011】また、本発明は、熱可塑性樹脂と天然有機 下、独立発泡セルが、発泡部の50容積%より多い発泡 で、発泡体に適度な弾性があり、触惑がよくなる。熱可 塑性樹脂発泡体の、発泡セルの最大セル径は、好ましく 最大セル径は20μm以下になり、大概の場合は10μ マーの場合は、発泡セル径は非常に小さく緻密になり、 m以下になる。発泡倍率は、好ましくは1.2倍以上、 体である。独立発泡セル部が50容積%より多いこと 物充填剤を含み、発泡セルの最大粒径が200μm以 は100μm以下、より好ましくは70μm以下であ より好ましくほ1.3倍以上である。

[0012] 熱可塑性樹脂発泡体には、熱可塑性樹脂の 容融張力を調整し、発泡体の発泡セルの大きさを制御す **ふために、溶融張力調整剤を添加してもよい。溶融張力**

調整剤としては以下のものがある。

域剤としては、熱可塑性樹脂分子の基本骨格と同一又は 程度含むスチレンモノマーを重合して得られた重合体が 1, 1, 1ートリス (4ーヒドロキシフェニル) エタン 熱可塑性樹脂に分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂を使用 資構造を有する熱可塑性樹脂を適宜配合してもよい。分 頃似の骨格からなり3官能以上の反応基を有していれば 良い。例えば、ポリスチレンであれば、トリビニルベン ゼン等の分岐剤が挙げられ、これらを0.1~5重量% 使用でき、ポリカーボネートであれば、分岐剤としては してもよいが、通常の直鎖タイプの熱可塑性樹脂に分岐 (1)分岐鎖構造を有する熱可塑性樹脂 が好適に用いることができる。

熱可塑性樹脂の分子構造中に分岐構造を有するもの以外 に、高分子量アクリル系樹脂を添加して同様の高溶融張 (2) 高分子量アクリル系樹脂

力を発現させることができる。高分子量アクリル系樹脂 の重量平均分子量としては30万以上が好ましく、20 0万以上がより好ましい。三菱レーヨン(株)社製P5 30A, P551A等が適用できる。

容融張力が向上するフィブリル形成能を有するものが好 (3) ポリテトラフルオロエチレン

(4)ポリテトラフルオロエチレン含有複合粉体 商である。

良く、又は混合して使用してもよい。溶融張力調整剤の 添加量としては上記熱可塑性樹脂、用途、要求特性に応 三菱レーヨン (株) 社製A3000等を用いることがで きる。上記(1)~(4)をそれぞれ単独で使用しても じて適宜選定すればよいが、好ましくは0.1~10重 量%、より好ましくは1~5重量%である。添加量が

め、発泡形態を制御できなくなり、10重量%を超える 0. 1重量 8未満では、十分な溶融張力が得られないた と、発泡が不均一となり好ましくない。

ン酸ナトリウム等)、核剤 (例えばステアリン酸ナトリ 難燃剤、難燃助剤(例えば三酸化アンチモン、アンチモ 等)、酸化防止剤(例えばヒンダードフェノール系化合 **削、防カビ剤、抗菌剤等を配合してもよく、また少量の** ウム、エチレンーアクリル酸ナトリウム共重合体等)、 【0013】また、本発明の目的を損なわない範囲で、 物等)、光安定剤、着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止 安定剤 (例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル ゴム等を添加してもよい。

ラー発泡方法とは、超臨界状流体を発泡剤として使用す ついて説明する。熱可塑性樹脂発泡体は、上記の熱可塑 る発泡方法をいう。具体的には、高圧下、固体状態又は 溶融状態で超臨界状流体を含浸させた後、温度及び/又 【0014】続いて、熱可塑性街脂発泡体の製造方法に はこの組成物を予め溶融混練し、成形したものを、マイ クロセルラー発泡して製造できる。 ここでマイクロセル 性樹脂、天然有機充填剤を含む熱可塑性樹脂組成物、

(4) 003-306570 (P2003-70

包剤又は可燃ガスを使用しないため、環境を汚染しない

[0020]

で発泡体を製造することができる。

【0015】超臨界状流体とは、臨界温度および臨界圧 力を超えた温度および圧力下の流体をいう。超臨界状態 では、ガスの密度が急激に上昇し、気体とも液体ともつ 状流体は亜臨界流体を含む。超臨界状流体は、上記熱可 塑性樹脂組成物に溶け込むことができかつ不活性であれ ば特に限定はされないが、安全性、コスト等の面から二 【0016】超臨界状流体を使用して発泡体を作製する

は圧力を下げて発泡させる。

かない流体の状態となる。尚、本発明において、超臨界

はこれらの実施例によって限定されるものではない。な お、各例で得られた樹脂成形体の評価は下記の通りであ 【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明

尚、スキン層がある場合は、スキン層も含めた密度を測 (1)密度: JIS K 7222に従い測定した。

100倍で観察し、撮影した写真で確認できる、最大セ (2) 最大発泡セル径:走査型電子顕微鏡により、 ルの長径の値を測定した。

(3) 発泡倍率:発泡前の密度を発泡後の密度で除して 求めた。

[0021] 実施例1

供給して含浸させることができる。オートクレーブを用

クレーブ等の内部に供給して、熱可塑性樹脂組成物に溶 解・含浸する。射出成形機又は押出成形機を用いる場合 は、超臨界状流体を熱可塑性樹脂組成物の溶融混練時に いる場合は、予め成形した熱可塑性樹脂組成物をオート

には、超臨界状流体を射出成形機、押出成形機、オート

較化炭素や窒素又はこれらの混合ガスが好ましい。

きる。また、超臨界状流体を加圧又は減圧した状態で注

クレーブ内に置いて超臨界状流体を含浸させることがで

入する方法や、液体状態の不活性ガスをプランジャーポ

含浸させる超臨界状流体の臨界圧以上を必須とする。例 えば、二酸化炭素では、臨界圧力が7.4MPa、臨界 温度が31°Cであり、窒素では、臨界圧力が3.4MP a、臨界温度が-147℃である。含浸圧力は、より含浸速度を向上させるために、好ましくは15MPa以

【0017】超臨界状流体を含浸させる場合の圧力は、

ンプ等で注入する方法もある。

【0018】 熱可塑性樹脂組成物に超臨界状流体を含浸 させた後、温度及び/又は圧力を下げることにより超臨 で下げる。例えば、熱可塑性樹脂組成物が可塑化してい る温度で、系内の圧力を下げることにより、超臨界状流 体を膨張させて発泡体を得る。具体的には、賦形した成 形体に、オートクレーブ内で超臨界状流体を浸透させた 場合は、オートクレーブから出して常温常圧下に放置す ればよい。押出成形の場合は、超臨界状流体を浸透させ ロール圧を調整して、温度、圧力とも下げて臨界条件か ら外れるようにすればよい。また、射出成形機を用いる 場合は、超臨界状流体を含浸させた熱可塑性樹脂組成物 を金型内に充填させると、温度、圧力がともに下がって 超臨界状態が解除する。シート成形物以外の型物の成形 については、射出成形機を適用することにより製造でき 【0019】本発明の熱可塑性樹脂発泡体は、天然有機 充填材の効果により、軽量で、発泡セルが微細で、均質 な樹脂発泡体となる。さらに、天然有機充填材を含むた

上、さらに好ましくは20MPa以上である。

界状態を解除させて発泡させる。通常は、圧力を常圧ま

ク粉(出光テクノファイン(株)製、出光プロテインパ ウダーK - SF)5重量部を配合し、厚さ約300μm ブに、30mm角の上記シートを入れ、二酸化炭素をオ ートクレーブ内に圧力20MPaで供給し、超臨界状流 発泡体を作製した。この発泡体の密度は0.45g/c m3、発泡倍率は2倍であった。また、最大発泡セル径 は約70μmで、すべて独立発泡セルであった。この発 泡体の割断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を 図1に示す。尚、以下に示す図2~5の、100μmの 設定温度200℃の混練ロールを使用して、ポリプロピ =7 g/10分)100重量部に平均粒径5μmのシル のシートを作製した。内容積100ccのオートクレー 後、オートクレーブ内の圧力を大気圧まで急速に減圧し レン(出光石油化学製、出光ポリプロF740N;MI 体状態にして、温度80℃で1時間含浸させた。その スケールは、図1と同じである。

[0022] 実施例2

た。このシートを実施例1と同じ方法により発泡体を作 製した。この発泡体の密度は0.718/cm3、発泡 **倍率は1.4倍であった。また、最大発泡セル径は約6** 0 μ m で、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の 割断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図2に シルク粉の配合量が18重量部である以外は、実施例1 と同じ方法により、厚さ約500μmのシートを作製し

た樹脂組成物を、ロール間に押出す際に、ロール温度、

【0023】実施例3

作製した。この発泡体の密度は0、628/cm3、発 泡倍率は1.4倍であった。最大発泡セル径は約15 μ mで、すべて独立発泡セルであった。この発泡体の割断 設定温度200℃の混練ロールを使用して、熱可塑性エ ラストマー (ダウ・ケミカル社製、ENGAGE EG 8100) 100重量部に、実施例1と同じシルク粉1 た。このシートを実施例1と同じ方法により、発泡体を 1重量部を配合し、厚さ450 mmのシートを作製し

> め、感触がよく、吸放湿性がよい。よって、具体的には 壁紙、内装材、家具、車両内装材、椅子、シート、鞄、 雑貨等に好適に使用できる。また、フロンガス、化学発

:(5) 003-306570 (P2003-DJ70

面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図3に示

[0024] 実施例4

最大発泡セル径は約15μmで、すべて独立発泡セルで あった。この発泡体の割断面の倍率100倍における電 例3と同じ条件で発泡体を作製した。この発泡体の密度 実施例1と同じシルク粉2重量部を配合した他は、実施 は0.65g/cm³、発泡倍率は1.3倍であった。 子顕微鏡写真を図4に示す。

[0025] 比較例1

り、厚さ約400μmのシート状の熱可塑性樹脂組成物 成形品を作製した。このシートを実施例1と同じ方法に らなかった。この発泡体の割断面の倍率100倍における電子顕微鏡写真を図5に示す。この結果、熱可塑性樹 指に配合した天然有機物充填剤が、発泡セルの形成に有 より発泡体を作製した。この場合、発泡はほとんど起こ シルク粉を配合しない他は、実施例1と同じ方法によ

幼に作用していることが確認できた。

【発明の効果】本発明によれば、微細で均一な発泡セル を有する熱可塑性樹脂発泡体及びその製造方法を提供す

[図面の簡単な説明] ることができる。

【図1】実施例1で作製した発泡体の割断面の倍率10

【図2】実施例2で作製した発泡体の割断面の倍率10 0倍における電子顕微鏡写真である。

0倍における電子顕微鏡写真である。

【図3】 実施例3で作製した発泡体の割断面の倍率10

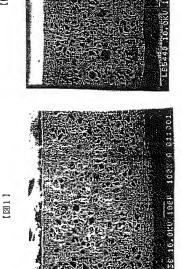
0倍における電子顕微鏡写真である。

【図4】 実施例4で作製した発泡体の割断面の倍率10

【図5】比較例1で作製した発泡体の割断面の倍率10 0倍における電子顕微鏡写真である。

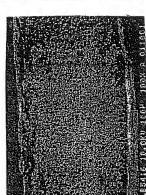
0倍における電子顕微鏡写真である。

[図2]



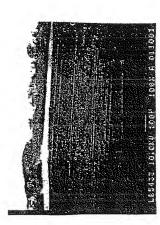
[図4]

(図3)



!(6) 003-306570 (P2003-(-70

[図5]



フロントページの熱や

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 (72)発明者 佐野 真弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 大山、茂 (72)発明者

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工 黒川 敦 大学内 (72)発明者

AA20 AA22 AA23 AA25 AA31N Fターム(参考) 4F074 AA02 AA03 AA04 AA16 AA17 BA32 BA33 BA86 CA22 CA24 AA32 AA39 AA48 AE01 AG01 大学内

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工

(72) 発明者 斎藤 拓

DA12 DA32 DA35 DA39 DA43 DA45 DA59

CC10X CC34X DA02 DA03